PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

H01G 7/02, H04R 19/01

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/04495

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. März 1993 (04.03.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/01062

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 1992 (14.05.92)

(30) Prioritätsdaten:

9101381

13. August 1991 (13.08.91) N

NL ·

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIE-MENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE). MICROTEL B.V. [NL/NL]; Van Hallstraat 681-683, NL-1051 HG Amsterdam (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖNLEIN, Wolfgang [DE/DE]; Ludwig-Thoma-Str. 60, D-8025 Unterhaching (DE). SPITZER, Andreas [DE/DE]; Mozartstraße 52 c, D-8012 Ottobrunn (DE). SPRENKELS, Adrianus, J. [NL/NL]; Gondel 17/39, NL-8243 BV Lelystad (NL).

(74) Anwalt: FUCHS, Franz-Josef; Postfach 22 13 17, D-8000 München 22 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ELECTRET FEATURE, METHOD OF PRODUCING IT, AND ITS USE IN AN ELECTRO-ACOUSTIC TRANSDUCER

(54) Bezeichnung: ELEKTRETSTRUKTUR, HERSTELLVERFAHREN DAFÜR UND DEREN VERWENDUNG IN EINEM ELEKTROAKUSTISCHEN WANDLER

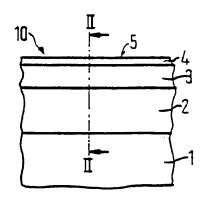
(57) Abstract

In the feature proposed, a charge-storage film (2, 3, 4) of dielectric material is located on the surface of a substrate (1), the film being loaded with a given amount of charge. The side of the charge-storage film (2, 3, 4) remote from the surface of the substrate has a hydrophobic surface (5). The charge-storage film (2, 3, 4) is so unhomogeneous in material composition, that it consists of first zones (3) and second zones (2, 4), the second zones (2, 4) being located at least between the first zones (3) and the surface of the substrate (1) and between the first zones (3) and the hydrophobic surface (5). Compared with the second zones (2, 4), the first zones (3) have a high capture cross section for carriers of the charge with which the film is loaded, and the second zones (2, 4) form a potential barrier preventing charge carriers from flowing out of the first zones (3).

(57) Zusammenfassung

Auf der Oberfläche eines Substrats (1) ist eine ladungsspeichernde Schicht (2, 3, 4) aus dielektrischem Material angeordnet, die mit einer vorgegebenen Ladungsmenge beaufschlagt ist. Die ladungsspeichernde Schicht (2, 3, 4) weist an ihre der Oberfläche des Substrats abgewandten Seite eine hydrophobe Oberfläche (5) auf. Die ladungsspeichernde Schicht (2, 3, 4) ist in ihrer Materialzusammensetzung so inhomogen, daß sie erste Bereiche (3) und zweite Bereiche (2, 4) aufweist, wobei die zweiten Bereiche (2, 4) mindestens zwischen den ersten Bereichen (3) und der Oberfläche des Substrats (1) und zwischen den ersten Bereichen (3) und der hydrophoben Oberfläche (5) angeordnet sind und wobei die ersten Bereiche (3) im Vergleich zu den zweiten Bereichen (2, 4) einen hohen Einfangquersten bei die grand und wobei die geschnitt für Ladungsträger der Ladungsprache gegeben und webei die granden.

schnitt für Ladungsträger der Ladungsmenge aufweisen und wobei die zweiten Bereiche (2, 4) eine Potentialbarriere gegen das Absließen von Ladungsträgern aus den ersten Bereichen (3) bilden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE BF BC BJ BR CA CF CG CH CI CM	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Bensilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun Tschechischen Republik	FI FR GA GB GR HU IE IT JP KP KR LI LK LU MC	Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea I techtenstein Sri Lanka Luxenburg Monaco Madaeaskar	MR MW NL NO NZ PL FT RO RU SD SE SK SN TD TG UA	Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Slowakischen Republik Senegal Soviet Union T schad Togo Ukraine
			•		•

5

10

15

35

Elektretstruktur, Herstellverfahren dafür und deren Verwendung in einem elektroakustischen Wandler

Die Erfindung betrifft eine Elektretstruktur, wie sie zur Speicherung von elektrischer Ladung zur Aufrechterhaltung eines elektrischen Feldes in einem Kondensatormikrophon Einsatz findet sowie ein Herstellverfahren für eine Elektretstruktur und deren Verwendung in einem elektroakustischen Wandler. Kondensatormikrophone mit einer integrierten ladungsspeichernden Schicht werden Elektretmikrophone genannt. Sie finden z. B. in miniaturisierten Hörgeräten Verwendung.

Ein wichtiges Entwurfskriterium für eine Elektretstruktur ist die maximale Ladungsmenge, die pro Oberflächeneinheit 20 gespeichert werden kann. Ein weiteres wichtiges Entwurfskriterium für eine Elektretstruktur ist die Abnahme der Ladung, ausgedrückt in z.B. Volt pro Zeiteinheit, die so klein wie möglich sein sollte. Dieser Ladungsabfall wird verursacht durch Volumen- und Oberflächenleitung in dem Elektretmaterial, die unter anderem durch die Umgebungs-25 temperatur und Feuchtigkeit beeinflußt werden.

Eine Elektretstruktur der abengenannten Art ist z. B. aus der amerikanischen Patentschrift US-PS 4 910 840 bekannt. Dabei wird als Material für eine ladungsspeichernde 30 Schicht SiO, benutzt. Die Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht ist durch eine Behandlung mit Hexamethyldisilazan (HMDS) oder einem vergleichbaren Stoff hydrophob gemacht. Dadurch wird erreicht, daß Feuchtigkeitsablagerungen aus der umgebenden Atmosphäre an der Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht vermieden werden. Diese Maßnahme führt auch zu einer über längere Zeit verminderten

5

20

25

30

35

Leitfähigkeit an der Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht, so daß das Abfließen von Ladung aus der ladungsspeichernden Schicht vermindert wird und dadurch die durch die Abnahme der Ladung bestimmte Lebensdauer der Elektretstruktur vergrößert wird.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, die bekannte
Elektretstruktur zu verbessern und eine Elektretstruktur
zu schaffen mit einer in Bezug auf die bekannte Elektretstruktur vergrößerten Lebensdauer. Es soll insbesondere
eine Elektretstruktur angegeben werden, die auch bei hohen
Temperaturen und hoher relativer Umgebungsfeuchtigkeit
eine besonders niedrige Volumen- und Oberflächenleitung
aufweist und dadurch über längere Zeit einen stabilen
Arbeitspunkt hat.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Elektretstruktur nach Anspruch l.

Die Erfindung nutzt die Tatsache aus, daß elektrische Ladungen in Potentialtöpfen, auch Potentialmulden oder Traps genannt, eingefangen und gespeichert werden. Durch den erfindungsgemäßen Aufbau der ladungsspeichernden Schicht in einer inhomogenen Materialzusammensetzung wird erreicht, daß die Ladungsmenge in den ersten Bereichen mit dem großen Einfangquerschnitt für Ladungsträger gespeichert wird und daß ein Abfließen der Ladungsträger aus den ersten Bereichen durch die zweiten Bereiche, die eine Potentialbarriere bilden, verhindert wird.

Diese Idee läßt sich realisieren durch Ausbilden der ladungsspeichernden Schicht als Schichtenfolgen aus mindestens drei Schichten, wobei die mittlere Schicht so gewählt wird, daß sie einen großen Einfangquerschnitt für Ladungsträger aufweist und die beiden äußeren Schichten so WO 93/04495 PCT/EP92/01062

1

5

gewählt werden, daß sie eine Potentialbarriere für in der mittleren Schicht gespeicherte Ladungsträger darstellen. Dieser Effekt läßt sich z. B. durch Auswahl von Materialien erzielen, deren Leitungsbandkanten sich stark unterscheiden, dieses ist z. B. der Fall, wenn für die mittlere Schicht Si₃N₄ und für die beiden äußeren Schichten SiO₂ verwendet wird.

10

Zur Speicherung der Ladung in einer Dreifachschicht sind bei Verwendung von ${\rm SiO}_2$ für die beiden äußeren Schichten auch die Materialien ${\rm Ta}_2{\rm O}_5$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ oder ${\rm TiO}_2$ für die mittlere Schicht geeignet.

15

20

25

30 .

Es liegt im Rahmen der Erfindung, in einer Dreifachschichtstruktur für die beiden äußeren Schichten ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ und für die mittlere Schicht ${\rm Ta}_2{\rm O}_5$ oder für die beiden äußeren Schichten ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ und für die mittlere Schicht ${\rm Ta}_2{\rm O}_5$ oder ${\rm TiO}_2$ zu verwenden.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, anstelle einer Dreischichtstruktur eine Fünfschichtstruktur als ladungsspeichernde Schicht vorzusehen. Dabei weisen jeweils die zweite und vierte Schicht einen hohen Einfangquerschnitt für Ladungsträger auf, während die erste, dritte und fünfte Schicht jeweils eine Potentialbarriere gegen das Abfließen der Ladungsträger darstellen. In dieser Ausführungsform kann eine größere Ladungsmenge gespeichert werden. Die Auswahl der geeigneten Materialien für die vierte und fünfte Schicht erfolgt analog den Beispielen für die zweite und dritte Schicht.

35

Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Idee besteht darin, die ladungsspeichernde Schicht durchgehend aus einem dielektrischen Material vorzusehen, in dem durch Implantation von Fremdatomen lokale Potentialtöpfe zum

5

25

Einfangen der Ladungsträger vorgesehen sind. Dieses ist z. B. in einer ${\rm SiO}_2$ - Schicht, in die Wolfram, Platin, Chrom, Nickel, Palladium oder Iridium implantiert ist, der Fall.

Ferner ist es möglich, anstelle einer Dreischichtstruktur eine Siebenschichtstruktur, Neunschichtstruktur usw. als ladungsspeichernde Schicht vorzusehen. Die zusätzlichen Schichten weisen dabei jeweils abwechselnd einen hohen Einfangquerschnitt für Ladungsträger auf bzw. stellen eine Potentialbarriere gegen das Abfließen von Ladungsträgern aus der benachbarten Schicht dar.

Oberhalb oder unterhalb der Mehrschichtstruktur können weitere Schichten angeordnet sein, die jedoch nicht zur Ladungsspeicherung beitragen.

Es ist besonders vorteilhaft, die Elektretstruktur mit
einem Substrat aus einkristallinem Silizium vorzusehen. In
diesem Fall ist es möglich, beim Aufbau eines Hörgerätes
nicht nur die Elektretstruktur sondern weitere Komponenten
eines dafür erforderlichen elektroakustischen Wandlers auf
dem Substrat vorzusehen.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den übrigen Ansprüchen hervor.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungs-30 beispielen und der Figuren näher erläutert.

- Fig. l zeigt eine Elektretstruktur mit einer aus drei Schichten bestehenden ladungsspeichernden Schicht.
- Fig. 2 zeigt eine Potentialverteilung der ladungsspeichernden Schicht entlang dem mit II-II bezeichneten Schnitt in Fig. 1.

PCT/EP92/01062

1

5

- Fig. 3 zeigt eine Elektretstruktur mit einer ladungsspeichernden Schicht, die mit Fremdatomen versehen ist.
- Fig. 4 zeigt eine Potentialverteilung der ladungsspeichernden Schicht entlang dem in Fig. 3 mit IV-IV bezeichneten Schnitt.

10

20

25

30

35

- Fig. 5 zeigt eine Elektretstruktur mit einer aus fünf Schichten bestehenden ladungsspeichernden Schicht.
- Fig. 6 zeigt eine Potentialverteilung entlang den in Fig. 5 mit VI-VI bezeichneten Schnitt.

Die Darstellungen in den Figuren sind nicht maßstabsgerecht, so daß die Dickeverhältnisse der in den Figuren dargestellten Schichten keine Rückschlüsse auf in der Praxis geeignete Dickeverhältnisse zulassen.

Fig. 1 zeigt schematisch einen Ausschnitt einer durch das Bezugszeichen 10 angedeuteten Elektretstruktur. Die Elektretstruktur 10 umfaßt ein Substrat 1 aus z. B. einkristallinem Silizium. Das Substrat 1 kann zur Herstellung einer einzigen Elektretstruktur bestimmt sein. Das Substrat l kann aber auch in mehrere diskrete Elektrete geteilt werden. Ferner ist es möglich, auf dem Substrat l eine mindestens eine Elektretstruktur umfassende Einrichtung, z. B. einen elektroakustischen Wandler, mit weiteren dazu geeigneten Strukturen herzustellen. Schließlich können auf dem Substrat 1 gleichzeitig mehrere eine Elektretstruktur umfassende Einrichtungen hergestellt werden, die anschließend vereinzelt werden. Außer aus Silizium kann das Substrat auch aus anderen Materialien bestehen, die als Substrat für eine Elektretstruktur geeignet sind.

5

20

25

30

35

Auf einer Oberfläche des Substrats 1 befindet sich eine erste Schicht 2 mit einer sehr geringen Volumenleitung. Die erste Schicht 2 besteht aus dielektrischem Material. Die erste Schicht 2 wirkt als Isolator. Die erste Schicht 2 besteht z. B. aus SiO_2 . SiO_2 läßt sich auf dem Substrat 1 aus Silizium besonders einfach aufbringen.

Die Dicke der ersten Schicht 2 beträgt vorzugsweise 0,01 μm bis 5 μm. Die Grenzen für die Dicke dieser Schicht werden einerseits bestimmt durch die erforderliche Durchschlagsspannung und andererseits durch die Zeit, die nötig ist, um die erste Schicht 2 aufzubringen. In der Praxis hat sich eine Dicke von ungefähr 1 μm als gut geeignet gezeigt.

Auf der ersten Schicht 2 befindet sich eine zweite Schicht 3, die ebenfalls aus dielektrischem Material besteht, das sich von dem Material der ersten Schicht unterscheidet und das vorzugsweise ebenfalls eine sehr geringe Volumen-leitung aufweist. Die zweite Schicht 3 besteht aus einem Material, dessen Leitungsbandkante einen großen Abstand zur Leitungsbandkante des Materials der ersten Schicht 2 aufweist. Die zweite Schicht 3 besteht z. E. aus Si₃N₄. Die Dicke der zweiten Schicht 3 beträgt vorzugsweise 1 nm bis 1 µm, wobei eine Dicke von ungefähr 20 nm bevorzugt wird. Die Untergrenze der Schichtdicke wird durch die zu speichernde Ladung bestimmt, während es theoretisch keine Obergrenze gibt. In der Praxis wird die Obergrenze jedoch durch die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um die zweite Schicht 3 aufzubringen.

Auf der zweiten Schicht 3 ist eine dritte Schicht 4 aus dielektrischem Material angeordnet. Die dritte Schicht 4 besteht aus einem Material, das sich von dem Material der zweiten Schicht 3 unterscheidet und das eine sehr geringe

WO 93/04495 PCT/EP92/01062

7

1

5

10

15

20

25

Volumenleitfähigkeit aufweist. Die Leitungsbandkante des Materials der dritten Schicht 4 hat wiederum einen großen Abstand zur Leitungsbandkante dessen Materials der zweiten Schicht 3. Das Material der dritten Schicht 4 kann dasselbe wie dasjenige der ersten Schicht 2 sein. Für die dritte Schicht 4 eignet sich SiO₂. Es ist nicht ausgeschlossen, für die dritte Schicht 4 ein anderes Material als für die zweite Schicht 3 zu verwenden.

Die Dicke der dritten Schicht 4 kann 1 nm bis 2 µm betragen. Vorzugsweise beträgt die Dicke der dritten Schicht 4 2 nm bis 20 nm, während eine Dicke von ungefähr 3 nm in der Praxis gut geeignet ist.

Die erste Schicht 2, die zweite Schicht 3 und die dritte Schicht 4 bilden eine ladungsspeichernde Schicht in der Elektretstruktur. Bedingt durch die Wahl der Materialien für diese Schichten ist der Leitungsbandabstand zwischen dem Material der zweiten Schicht 3 und demjenigen der ersten Schicht 2 bzw. der dritten Schicht 4 groß. Zusätzlich weist die zweite Schicht 3 einen großen Einfangquerschnitt für Ladungsträger auf. Das führt dazu, daß in die ladungsspeichernde Schicht 2, 3, 4 eingebrachte Ladungsträger in der zweiten Schicht 3 lokalisiert gespeichert werden. Die erste Schicht 2 und die dritte Schicht 4 bilden Potentialbarrieren, die ein Abfließen der Ladungsträger aus der zweiten Schicht 3 verhindern.

30

35

Der Potentialverlauf in der ladungsspeichernden Schicht 2, 3, 4 entlang dem mit II-II in Fig. 1 bezeichneten Schnitt ist für negative Ladungsträger, z. B. Elektronen, im Leitungsband schematisch in Fig. 2 dargestellt. Im Bereich der zweiten Schicht 3 zeigt der Potentialverlauf E einen Potentialtopf, indem Ladungsträger eingefangen werden und den Ladungsträger nicht wieder verlassen können. Analoges

gilt für positive Ladungsträger, z.B. Löcher, im Valenzband.

5

Eine vom Substrat 1 abgewandte Oberfläche der dritten Schicht 4, die in Fig. 1 mit dem Bezugszeichen 5 bezeichnet ist, ist auf ansich bekannte Weise mit einem hydrophob-machenden Stoff behandelt. Dazu ist z. B. Hexamethyldisilazan (HMDS) oder ein vergleichbarer Stoff geeignet. Die hydrophobe Oberfläche 5 verhindert, daß Feuchtigkeit die elektrischen Eigenschaften in diesem Bereich der dritten Schicht 4 nachteilig beeinflussen kann.

15

10

In der Elektretstruktur 10 ist die Ladung eingeschlossen in der zweiten Schicht 3 zwischen der ersten Schicht 2 und der dritten Schicht 4, so daß die Ladung nicht abfließen kann.

20

Die Funktionsweise der Elektretstruktur 10 wurde an zwei Beispielen getestet.

Beispiel 1:

25

Eine erfindungsgemäße Elektretstruktur mit dem anhand von Fig. 1 erläuterten Aufbau ist getestet worden in Bezug auf die Stabilität mit folgenden Spezifizierungen und unter folgenden Testbedingungen:

30

Spezifizierungen:

	Substrat l	Material	Silizium	Dicke	500	hω
	erste Schicht 2	Material	SiO ₂	Dicke	1	hω
35	zweite Schicht 3	Material	Si ₃ N ₄	Dicke	20	IJW
	dritte Schicht 4	Material	SiO ₂	Dicke	3	DW
	hydrophobe Oberfläche	5 der dri	tten Schicht 4	ist		

behandelt mit HMDS.

Mittels Korona-Entladung aufgebaute Elektretspannung:

5 160 V

Testbedingungen:

relative Feuchtigkeit

95 - 100 %, ohne das

10

Kondensation auftritt

Temperatur

60 °C

Nach Verlauf von 46 Tagen wird ein Spannungsabfall von weniger als 0,5 Volt gemessen, d. h. weniger als 0,4 %.

Dabei muß beachtet werden, daß in der Praxis die Meßgenauigkeit mit Rücksicht auf die Notwendigkeit, eine kontaktlose Spannungsmessung anzuwenden, ebenfalls 0,5 Volt beträgt, so daß der wirkliche Spannungsabfall vielleicht noch kleiner ist.

20

35

Zum Vergleich ist unter denselben Testbedingungen eine bekannte Elektretstruktur getestet worden, mit den Spezifikationen:

25 Substrat

Material Silizium

Dicke 500 µm

ladungsspeichernde

Schicht

Material SiO₂

Dicke 1 µm

Elektretspannung

160 Volt

Nach 46 Tagen zeigte diese einen Spannungsabfall von 25 Volt, d. h. einen Abfall von mehr als 15 %.

Die erfindungsgemäße Elektretstruktur zeigt auch nach 100 Tagen einen Spannungsabfall von weniger als 0,5 %.

Beispiel 2:

Eine Elektretstruktur, die sich von der im Beispiel 1 beschriebenen nur dadurch unterscheidet, daß sie mit einer Elektretspannung von 320 Volt versehen ist, wird unter denselben Testbedingungen getestet wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Verlauf von 33 Tagen wird ein Spannungsabfall von weniger als 0,5 Volt gemessen, d. h. weniger als 0,2 %, wobei dieser Wert infolge der möglichen Meßgenauigkeit wiederum günstiger sein kann. Zum Vergleich ist unter denselben Testbedingungen eine bekannte Elektretstruktur getestet worden, mit folgenden Spezifikationen:

15

Substrat Material Silizium Dicke 500 μ m ladungsspeichernde Schicht Material SiO $_2$ Dicke l μ m Elektretspannung 320 Volt

Nach 33 Tagen zeigte diese einen Spannungsabfall von 60 Volt, d. h. einen Abfall von mehr als 18 %.

Die erfindungsgemäße Elektretstruktur zeigt auch nach 100 Tagen einen Spannungsabfall von weniger als 0,5 %.

25

Im folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel für ein Herstellungsverfahren für eine erfindungsgemäße Elektretstruktur näher beschreiben.

Auf einem Substrat l, z. B. einer Siliziumscheibe, die eventuell mit (in der Fig. l nicht dargestellt) geätzten Wandlerstrukturen versehen ist, wird mindestens an der Stelle einer zu bildenden Elektretstruktur 10 eine erste Schicht 2 aus SiO₂ in einer Dicke von ungefähr 1 µm aufgebracht. Das Aufbringen der ersten Schicht 2 kann durch Abscheidung erfolgen. Wegen der Einfachheit des Verfahrens wird jedoch bevorzugt, die erste Schicht 2

durch thermisches Aufwachsen durch Erhitzen des Substrats l in einer oxidierenden Atmosphäre zu erzeugen.

5

10

15

In einem zweiten Schritt wird über der ersten Schicht 2 eine zweite Schicht 3 aus Si₃N₄ durch Abscheidung in einer Dicke von ungefähr 20 nm aufgebracht. In einem dritten Schritt wird über der zweiten Schicht 3 eine dritte Schicht 4 aus SiO₂ in einer Dicke von ungefähr 3 nm erzeugt. Die zweite Schicht 4 kann durch Abscheidung oder durch thermische Oxidation der Oberfläche der zweiten Schicht 3 erzeugt werden. Wegen der Gleichmäßigkeit der fertigen dritten Schicht 4 wird die Erzeugung durch thermische Oxidation bevorzugt.

In einem vierten Schritt wird die Oberfläche der dritten Schicht 4 durch Behandlung mit HMDS hydrophob gemacht.

20

chließlich wird mit Hilfe der an sich bekannten Korona-Entladung durch die dritte Schicht 4 hindurch Ladung in die zweite Schicht 3 eingeführt, um die gewünschte Elektretspannung zu erhalten. Zur Einführung der Ladung ist ebenfalls die Flüssigkontaktaufladung sowie weitere, bekannte Methoden geeignet.

25

Die Behandlung mit HMDS oder anderen bekannten Stoffen, die geeignet sind, um eine Oberfläche hydrophob zu machen, kann entsprechend der Erfindung sowohl vor als auch nach dem Aufladen der zweiten Schicht 3 durchgeführt werden. Es werden dabei vergleichbare Ergebnisse erhalten, auch wenn die Ergebnisse bei der Behandlung vor dem Aufladen etwas besser sind.

35

30

Eine andere Ausführungsform für eine erfindungsgemäße Elektretstruktur ist in Fig. 3 dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 31 aus z.B. einkristallinem Silizium eine

5

ladungsspeichernde Schicht 32 angeordnet. Die ladungsspeichernde Schicht besteht z. B. aus ${\rm SiO}_2$. Sie hat eine Dicke von z. B. l μm .

In die ladungsspeichernde Schicht 32 sind z. B. durch Implantation von Wolfram lokale Störstellen 33 eingebaut. Diese lokalen Störstellen 33 stellen Potentialmulden dar, in denen Ladungsträger eingefangen werden. In Fig. 4 ist 10 der Potentialverlauf entlang dem in Fig. 3 mit IV-IV angedeuteten Schnitt durch die ladungsspeichernde Schicht 32 für negative Ladungsträger, z.B. Elektronen, im Leitungsband schematisch dargestellt. Die Störstellen 33, die sowohl in Richtung der Oberfläche des Substrats als auch in 15 Richtung der entgegengesetzten Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht 32 einen Abstand haben, stellen Potentialmulden dar. In diesen wird die zu speichernde Ladung eingefangen. Das umgebende, ungestörte SiO₂-Gefüge der ladungsspeichernden Schicht 32 verhindert, daß ein-20 gefangene Ladungsträger aus den Störstellen 33 wieder abfließen können. Analoges gilt für positive Ladungsträger, z.B. Löcher, im Valenzband.

Die vom Substrat 31 abgewandte Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht 32, die mit dem Bezugszeichen 34 bezeichnet ist, ist durch eine Behandlung mit HMDS hydrophob gemacht.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist auf einem Substrat 51 aus einkristallinem Silizium eine aus fünf Schichten bestehende Schichtenfolge angeordnet (s. Fig. 5). Auf der Oberfläche des Substrats 51 ist eine erste Schicht 52 angeordnet. Die erste Schicht 52 besteht z. B. aus SiO₂. Auf der ersten Schicht 52 ist eine zweite Schicht 53 angeordnet. Die zweite Schicht 52 besteht z. B. aus Si₃N₂. Auf der zweiten Schicht 53 ist eine dritte

WO 93/04495

1

5

Schicht 54 aus z. B. ${\rm SiO}_2$ angeordnet. Auf der dritten Schicht 54 ist eine vierte Schicht 55 aus z. B. ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ angeordnet. Auf der vierten Schicht 55 ist eine fünfte Schicht 56 aus z. B. ${\rm SiO}_2$ angeordnet. Die fünfte Schicht 56 weist an der dem Substrat 51 angewandten Seite eine hydrophobe Oberfläche 57 auf, die durch Behandlung mit HMDS entstanden ist.

PCT/EP92/01062

10

15

20

25

30

35

Die erste Schicht 52, die zweite Schicht 53, die dritte Schicht 54, die vierte Schicht 55 und die fünfte Schicht 56 bilden zusammen eine ladungsspeichernde Schicht. Die Materialien der Schichten sind so gewählt, daß die zweite Schicht 53 und die vierte Schicht 55 jeweils einen hohen Einfangquerschnitt für Ladungsträger aufweisen, während die erste Schicht 52, die dritte Schicht 54 und die fünfte Schicht 56 eine Potentialbarriere gegen den Abfluß von Ladung aus der zweiten Schicht 53 und der vierten Schicht 55 darstellen. In Fig. 6 ist der Potentialverlauf entlang dem in Fig. 5 mit VI-VI bezeichneten Schnitt durch die ladungsspeichernde Schicht 52, 53, 54, 55, 56 für negative Ladungsträger, z. B. Elektronen, im Leitungsband dargestellt. Der Potentialverlauf zeigt zwei Potentialtöpfe, die am Ort der zweiten Schicht 53 und der vierten Schicht 54 lokalisiert sind. Die Potentialtöpfe werden durch Potentialbarrieren begrenzt, die durch die erste Schicht 52, die dritte Schicht 54 und die fünfte Schicht 56 gebildet werden. Die Ladung, die z.B. mittels einer Korona-Entladung in die ladungsspeichernde Schicht 52, 53, 54, 55, 56 eingebracht wird, wird in der zweiten Schicht 53 und der vierten Schicht 55 gespeichert. Der oben geschilderte Potentialverlauf in der ladungsspeichernden Schicht 52, 53, 54, 55, 56 verhindert ein Abfließen der Ladung aus der zweiten Schicht 53 und der vierten Schicht 55. Analoges gilt für positive Ladungsträger, z. B. Löcher, im Valenzband.

5

Im Vergleich zu der anhand von Fig. 1 geschilderten Ausführungsform kann in der anhand von Fig. 5 geschilderten Ausführungsform der Erfindung eine größere Ladungsmenge gespeichert werden.

Die erfindungsgemäße Elektretstruktur ist insbesondere geeignet zum Einsatz in einem elektroakustischen Wandler für
miniaturisierte Hörgeräte. Der Aufbau eines solchen
elektroakustischen Wandlers ist z.B. in den US PS 4 908
805 und US PS 4 910 840 beschrieben. Durch Einsatz der
erfindungsgemäßen Elektretstruktur in dem bekannten
elektroakustischen Wandler verbessert sich die Stabilität
des elektroakustischen Wandlers bei hoher Temperatur und
hoher relativer Feuchtigkeit.

Für den Fachmann ist es klar, daß es Möglichkeiten gibt, die aufgeführten Auführungsformen der erfindungsgemäßen

20 Elektretstruktur zu verändern oder zu modifizieren, ohne den Erfindungsgedanken oder den Schutzumfang zu verlassen. Es ist beispielsweise möglich, zwischen dem Substrat und der ladungsspeichernden Schicht eine oder mehrere Schichten vorzusehen, die jedoch keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Elektretstruktur haben.

30

WO 93/04495 PCT/EP92/01062

15

Patentansprüche:

reichen bilden.

- Elektretstruktur,
 - bei der auf einer Oberfläche eines Substrats eine ladungsspeichernde Schicht aus dielektrischem Material angeordnet ist, die mit einer vorgegebenen Ladungsmenge beaufschlagt ist,
- 10 bei der die ladungsspeichernde Schicht an ihrer der Oberfläche des Substrats abgewandten Seite eine hydrophobe Oberfläche aufweist,
- bei der die ladungsspeichernde Schicht in ihrer
 Materialzusammensetzung so inhomogen ist, daß sie erste
 Bereiche und zweite Bereiche aufweist, wobei die zweiten
 Bereiche mindestens zwischen den ersten Bereichen und
 der Oberfläche des Substrats und zwischen den ersten
 Bereichen und der hydrophoben Oberfläche angeordnet sind
 und wobei die ersten Bereiche im Vergleich zu den
 zweiten Bereichen einen hohen Einfangquerschnitt für
 Ladungsträger der Ladungsmenge aufweisen und wobei die
 zweiten Bereiche eine Potentialbarriere gegen das
 Abfließen von Ladungsträgern aus den ersten Be-

· 25

1

- 2. Elektretstruktur nach Anspruch 1, bei der das Substrat aus einkristallinem Silizium besteht.
- 3. Elektretstruktur nach Anspruch 1 oder 2,
 30 bei der die ladungsspeichernde Schicht im wesentlichen aus einem isolierenden Material besteht, in dem durch implantierte Fremdatome verursachte Störstellen die ersten Bereiche bilden und in dem das isolierende Material die zweiten Bereiche bildet.

35

4. Elektretstruktur nach Anspruch 3, bei der als isolierendes Material ${\rm SiO}_2$ und als Fremdatome

mindestens eines der Elemente W, Pt, Cr, Ni, Pd oder Ir vorgesehen sind.

5

10

15

- 5. Elektretstruktur nach Anspruch 1 oder 2,
- bei der die ladungsspeichernde Schicht mindestens eine erste Schicht, eine zweite Schicht und eine dritte Schicht umfaßt, bei der die erste Schicht auf der Oberfläche des Substrats, die zweite Schicht auf der ersten Schicht und die dritte Schicht auf der zweiten Schicht angeordnet ist,
- bei der die zweite Schicht als erste Bereiche wirkt und die erste Schicht und die dritte Schicht als zweite Bereiche wirken.
- 6. Elektretstruktur nach Anspruch 5, bei der die erste Schicht oder die dritte Schicht aus \sin_2 , $\sin_3 N_4$ oder $\sin_2 N_5$ bestehen.

20

30

- 7. Elektretstruktur nach Anspruch 5 oder 6, bei der die zweite Schicht aus Si_3N_4 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 oder TiO_2 besteht.
- 25 8. Elektretstruktur nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
 - bei der die ladungsspeichernde Schicht zusätzlich eine vierte Schicht und eine fünfte Schicht umfaßt,
 - bei der die vierte Schicht auf der dritten Schicht und die fünfte Schicht auf der vierten Schicht angeordnet ist
 - bei der die vierte Schicht als erste Bereiche und die fünfte Schicht als zweite Bereiche wirken.
 - 9. Elektretstruktur nach Anspruch 8,
- bei der die vierte Schicht aus ${\rm Si_3N_4}$, ${\rm Ta_2O_5}$, ${\rm Al_2O_3}$ oder ${\rm TiO_2}$ besteht.

5

- 10. Elektretstruktur nach Anspruch 8 oder 9, bei der die fünfte Schicht aus SiO₂, Si₃N₄ oder Al₂O₃ besteht.
- 11. Elektretstruktur nach Anspruch 5,
 bei der die erste Schicht aus SiO₂ besteht und eine Dicke
 von 0,01 µm bis 5 µm aufweist, bei der die zweite Schicht
 aus Si₃N₄ besteht und eine Dicke im Bereich von 1 nm bis 1
 µm aufweist und bei der die dritte Schicht aus SiO₂ besteht und eine Dicke von 2 nm bis 100 nm aufweist.
- 12. Elektretstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der die hydrophobe Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht durch Behandlung mit Hexamethyldisilazan gebildet ist.
- 13. Wafer mit einer Elektretstruktur nach einem der20 Ansprüche 1 bis 12.
 - 14. Elektroakustischer Wandler vom Elektrettyp unter Verwendung einer Elektretstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

25

30

35

15. Herstellverfahren für eine Elektretstruktur, bei dem auf ein Substrat aus Silizium eine ladungsspeichernde Schicht aus dielektrischem Material aufgebracht wird, die erste Bereiche und zweite Bereiche aufweist, wobei die zweiten Bereiche mindestens zwischen den ersten Bereichen und der Oberfläche des Substrats und zwischen den ersten Bereichen und der hydrophoben Oberfläche angeordnet sind und wobei die ersten Bereiche im Vergleich zu den zweiten Bereichen einen Einfangquerschnitt für Ladungsträger der Ladungsmenge aufweisen und wobei die zweiten Bereiche eine Potentialbarriere gegen das Abfließen von Ladungsträgern aus den ersten Bereichen bilden, und bei dem die dem

Substrat abgewandte Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht hydrophob gemacht wird.

5

10

15

20

- 16. Herstellverfahren nach Anspruch 15, bei dem die ladungsspeichernde Schicht aus isolierendem Material erzeugt wird und bei dem durch Implantation von Fremdatomen in die ladungsspeichernde Schicht Störstellen erzeugt werden.
- 17. Herstellverfahren nach Anspruch 16, bei dem als isolierendes Material SiO₂ verwendet wird und als Fremdatome mindestens eines der Elemente W, Pt, Cr, Ni, Pd, Ir verwendet wird.
- 18. Herstellverfahren nach Anspruch 15, bei dem auf die Oberfläche des Substrats eine erste Schicht aufgebracht wird, auf die erste Schicht eine zweite Schicht aufgebracht wird und auf die zweite Schicht eine dritte Schicht aufgebracht wird, wobei die zweite Schicht als erste Bereiche wirkt und die erste Schicht und die dritte Schicht als zweite Bereiche wirken.
- 19. Herstellverfahren nach Anspruch 18, bei dem die erste Schicht oder die dritte Schicht aus ${\rm SiO_2}$, ${\rm Si_3N_4}$ oder ${\rm Al_2O_3}$ gebildet werden und bei dem die zweite Schicht aus ${\rm Si_3N_4}$, ${\rm Ta_2O_5}$, ${\rm Al_2O_3}$ oder ${\rm TiO_2}$ gebildet wird.
- 20. Herstellverfahren nach Anspruch 18, bei dem die erste Schicht aus SiO₂ durch thermische Oxidation in einer Dicke im Bereiche von 0,01 μm bis 5 μm gebildet wird, bei dem die zweite Schicht aus Si₃N₄ durch Abscheidung in einer Dicke im Bereich von 1 nm bis 1 μm gebildet wird und bei dem die dritte Schicht aus SiO₂ durch thermische Oxidation in einer Dicke im Bereich von 2 nm bis 100 nm gebildet wird.

WO 93/04495 PCT/EP92/01062

19

1

5

15

20

- 21. Herstellverfahren nach Anspruch 18 oder 19, bei dem auf der dritten Schicht eine vierte Schicht und auf der vierten Schicht eine fünfte Schicht gebildet wird, wobei die vierte Schicht als erste Bereiche und die fünfte Schicht als zweite Bereiche wirken.
- 22. Herstellverfahren nach Anspruch 21, bei dem die vierte Schicht aus ${\rm Si_3N_4}$, ${\rm Ta_2O_5}$, ${\rm Al_2O_3}$ oder ${\rm TiO_2}$ und die fünfte Schicht aus ${\rm SiO_2}$, ${\rm Si_3N_4}$ oder ${\rm Al_2O_3}$ gebildet wird.
 - 23. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, bei dem die ladungsspeichernde Schicht durch eine Coronaentladung mit einer Ladungsmenge beaufschlagt wird.
 - 24. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, bei dem die der Oberfläche des Substrats abgewandte Oberfläche der ladungsspeichernden Schicht durch eine Behandlung mit Hexamethyldisilaxan hydrophob gemacht wird.
 - 25. Herstellverfharen nach Anspruch 24, bei dem die Behandlung mit Hexamethyldisilaxan vor dem Beaufschlagen der ladungsspeichernden Schicht mit einer Ladungsmenge erfolgt.

30

25

35

FIG1

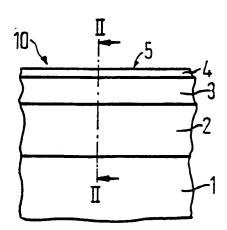


FIG2

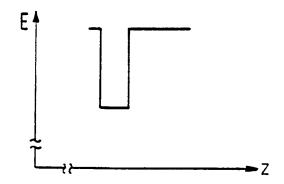
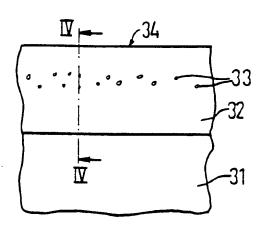


FIG3



2/2

FIG4

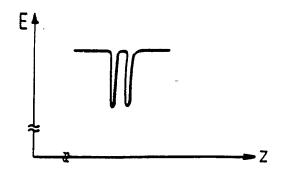


FIG5

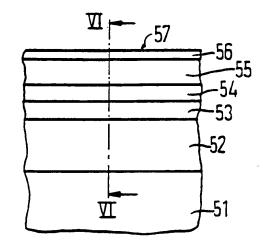
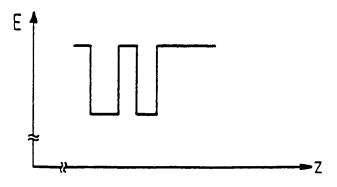


FIG 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01062

1	Int.Cl. ⁵ H01G7/02; H04R19/01						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED							
	DS SEARCHED commentation searched (classification system followed by	v classification symbols)					
1		,,					
Int.Cl							
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the e	extent that such documents are included in th	e fields searched				
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search to	erms used)				
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
A	US,A,4910840 (SPRENKELS ET A cited in the application see column 7, line 41 - 8		1,2, 12-15,24				
A	AU,B,449361 (AMALGAMATED WIF	RELESS LTD) 21 May 1974	1,6,7, 15,17,19				
Α	A WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 9150, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 91-367435 & SU,A,1621184 (KIEV NAT ECONOMY IN) 15 January 1991, see abstract						
A	FR,A,2307357 (THOMSON-CSF) C	- 05 November 1976	1,2,5,6, 13-15, 18,19				
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
"A" docume to be of	Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority.						
"L" docume cited to	"E" earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other						
"O" docume means	special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a research of the art.						
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family							
Date of the a	Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report						
L	16 July 1992 (16 .07.92) 20 July 1992 (20.07.92)						
ŀ	Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer						
1	OPEAN PATENT OFFICE						
Facsimile No	Facsimile No. Telephone No.						

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 92/01062

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US,A,3946422 (YAGI ET AL.) 23 March 1976 see claim 1	1,7,14
A	US,A,3786495 (SPENCE) 15 January 1974	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201062 SA 59954

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/07/92

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US-A-4910840	27-03-90	NL-A- GB-A,B US-A-	8702589 2212026 4908805	16-05-89 12-07-89 13-03-90
AU-B-449361	21-05-74	AU-A-	2724771	05-10-72
FR-A-2307357	05-11-76	DE-A- GB-A- JP-A- US-A-	2615620 1550407 51126774 4149095	21-10-76 15-08-79 05-11-76 10-04-79
US-A-3946422	23-03-76	JP-A- CA-A- DE-A- FR-A,B GB-A- GB-A- NL-A-	48061126 973974 2258949 2162230 1414978 1414977 7216444	27-08-73 02-09-75 07-06-73 13-07-73 26-11-75 26-11-75 05-06-73
US-A-3786495	15-01-74	CA-A- DE-A- FR-A- GB-A-	971673 2324211 2184887 1369168	22-07-75 29-11-73 28-12-73 02-10-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01062

			n Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶			
	H01G7/02	lassifikation (IPC) oder nach der nationalen H04R19/01	Klassifikation und der IPC			
II. RECHERCH	IERTE SACHGE	BIETE				
		. Recherchierter M	Lindestprüfstoff ⁷			
Klassifikations	sytem		Classifikationssymbole			
Int.K1. 5		H01G; H04R				
		Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff g unter die recherchierte				
III. EINSCHLA	GIGE VEROFFE	NTLICHUNGEN ⁹				
Art.º K	ennzeichnung der	Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unt	er Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr.13		
A	in der A	910 840 (SPRENKELS ET A Anmeldung erwähnt balte 7, Zeile 41 – Spa ng 8		1,2, 12-15,24		
A	AU,B,449 361 (AMALGAMATED WIRELESS LTD) 21. Mai 1,6,7, 1974 15,17,19 siehe das ganze Dokument					
A	Section Derwent Class A, & SU,A,1 Januar 1	TENTS INDEX LATEST Ch, Week 9150, Publications Ltd., Lond AN 91-367435 621 184 (KIEV NAT ECON 991 Isammenfassung		1,2,5,6, 13,14		
			-/			
"A" Veröffer definiert "E" Ilteres I tionalen "L" Veröffen zweifelhr fentlicht nannten anderen "O" Veröffen eine Ber bezieht "P" Veröffen tum, ab licht wor	atlichung, die den it; aber nicht als be Dokument, das jed Anmeidedatum ver ttlichung, die goeig aft erscheinen zu ingsdatum einer ar Veröffentlichung i besonderen Grund atlichung, die sich autzung, eine Auss stlichung, die vor der nach dem beans rden ist	egebenen Veröffentlichungen 10: allgemeinen Stand der Technik sonders bedeutsam anzusehen ist och erst am oder nach dem internativiffentlicht worden ist met ist, einen Prioritätsanspruch assen, oder durch die das Veröfderen im Recherchenbericht gelegt werden soll oder die aus einem angegeben ist (wie ausgefuhrt) auf eine mündliche Offenbarung, tellung oder andere Maßnahmen em internationalen Anmeldedapruchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem in meidedatum oder dem Prioritätsdatum ver ist und mit der Anmeidung nicht koliidiert Verständnis des der Erfindung zugrundelie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie an "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutun te Erfindung kann nicht als neu oder auf ekeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutun te Erfindung kann nicht als auf erfinderist ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlich gorie in Verbindung gebracht wird und die einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben P	bifentlicht worden ,, sondern nur zum egenden Prinzips gegeben ist g; die beanspruch- erfinderischer Tätig- g; die beanspruch- cher Tätigkeit be- entlichung mit ungen dieser Kate- se Verbindung für		
IV. BESCHEIN			,			
Darum des Absch		ULI 1992	Absendedatum des internationalen Recherci	henberichts		
Internationale Re	Ternationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten EUROPAISCHES PATENTAMT MES L.A.					

III. EINSCHI	EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)					
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.				
~						
	FR,A,2 307 357 (THOMSON-CSF) 5. November 1976	1,2,5,6, 13-15, 18,19				
	siehe das ganze Dokument					
	US,A,3 946 422 (YAGI ET AL.) 23. März 1976 siehe Anspruch 1	1,7,14				
	US,A,3 786 495 (SPENCE) 15. Januar 1974					
		1				

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

ΕP 9201062 SA 59954

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben über die nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/07/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4910840	27-03-90	NL-A- GB-A,B US-A-	8702589 2212026 4908805	12	-05-89 -07-89 -03-90
AU-B-449361	21-05-74	AU-A-	2724771	05	-10-72
FR-A-2307357	05-11-76	DE-A- GB-A- JP-A- US-A-	2615620 1550407 51126774 4149095	15 05	-10-76 -08-79 -11-76 -04-79
US-A-3946422	23-03-76	JP-A- CA-A- DE-A- FR-A, B GB-A- GB-A- NL-A-	48061126 973974 2258949 2162230 1414978 1414977 7216444	02 07 13 26 26	
US-A-3786495	15-01-74	CA-A- DE-A- FR-A- GB-A-	971673 2324211 2184887 1369168	29 28	 -07-75 -11-73 -12-73 -10-74

THIS PAGE BLANK (18570)